

29.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月11日
Date of Application:

出願番号 特願2003-166102
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-166102]

出願人 旭有機材工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

WIPO PCT

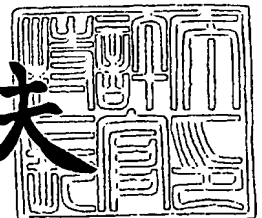
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2003年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 15-A-7

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 フェノールノボラック樹脂の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 篠原 寛文

【特許出願人】

【識別番号】 000117102

【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノールノボラック樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラ位に炭素数 3～18 の炭化水素基を有するパラ置換フェノール類と、パラ置換フェノール類 1 モルに対して 0.4 モル～0.7 モルのアルデヒド類とを、パラ置換フェノール類 100 質量部に対し 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とするフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 2】 前記工程において、界面活性剤を存在させることを特徴とする請求項 1 に記載のフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 3】 反応補助溶媒が、アルコール類、多価アルコール系エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未反応フェノール類が少ないパラ置換フェノールノボラック樹脂を高収率で製造することができるフェノールノボラック樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、パラ置換フェノールノボラック樹脂は硬化物の耐衝撃性や耐食性等に優れていることから、特にダイマー成分の含有量が多いものが、フェノール接着剤や塗料等に用いられるエポキシ樹脂製造用ベースレジンもしくはエポキシ樹脂用硬化剤として使用されている（特許文献 1、特許文献 2）。

【0003】

従来のパラ置換フェノールノボラック樹脂の製造方法としては、一般に酸性触媒の存在下、パラ置換フェノール類とアルデヒド類とを所望の縮合度まで反応さ

せて初期縮合物を合成した後、減圧下に高温濃縮して製造されている。しかしながら、このような製造方法で得られるパラ置換フェノールノボラック樹脂は、未反応のフェノール類モノマー成分を多く含有するため、臭気を伴うフェノール類モノマーの気散による環境の汚染が問題となっており、このようなフェノール類モノマー成分を低減する方法が検討されてきた。例えば、縮合反応終了後のノボラック系縮合物を170～200℃で濃縮する際に不活性ガスや水蒸気を吹き込んで低分子量成分を除去する方法が提案されている（特許文献3）。しかし、この方法によれば、未反応モノマー成分の低減効果は確かではあるが、未反応モノマー成分の除去に伴って樹脂の収率が低下するという問題があった。

【0004】**【特許文献1】**

特開平9-227825号公報

【特許文献2】

特開平11-199648号公報

【特許文献3】

特公平7-91352号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、未反応モノマー成分が低減されたパラ置換フェノールノボラック樹脂（以下、単に「フェノールノボラック樹脂」または「ノボラック樹脂」と言う場合がある）を高収率に製造する方法を提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、リン酸類と、特定の有機溶媒を含む相分離状態下（不均一系）でパラ置換フェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることにより、未反応モノマーを低減して高収率でフェノールノボラック樹脂を製造できることを見出し、この知見をもとにしてさらに研究を重ね本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明のフェノールノボラック樹脂の製造方法は、パラ位に炭素数 3～18 の炭化水素基を有するパラ置換フェノール類と、パラ置換フェノール類 1 モルに対して 0.4～0.7 モルのアルデヒド類とを、パラ置換フェノール類 100 質量部に対し 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のフェノールノボラック樹脂の製造方法は、原料としてパラ置換フェノール類及びアルデヒド類、酸触媒としてリン酸、さらに反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒を必須とし、これらから形成される二層分離状態を機械的攪拌、超音波等によりかき混ぜ混合して二相（有機相と水相）が交じり合った白濁状の不均一反応系において、フェノール類とアルデヒド類との反応を進めて縮合物を合成する工程を有する。

【0009】

次に、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の非水溶性有機溶媒を添加混合して該縮合物を溶解した後、静置して有機相と水相の二層に分離させる。その後、水相を除去してリン酸類と反応補助溶媒の回収を図る一方、有機相については湯水洗及び／又は中和した後、有機溶媒を蒸留回収することによって製造される。

【0010】

パラ置換フェノール類（以下、単に「フェノール類」と言う場合がある）は、パラ位に炭素数 3～18 の炭化水素基を有するフェノール類であり、例えば 4-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-ノニルフェノール、4-ドデシルフェノール、4-オクタデシルフェノールなどが挙げられる。

【0011】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアル

デヒドなどが挙げられる。中でも反応速度の観点から、特にパラホルムアルデヒドが好適に用いられる。

【0 0 1 2】

これらの反応原料はいずれも例示に限定はされず、また、それぞれ、単独で又は2種以上を併用しても良い。

【0 0 1 3】

フェノール類 (P) とアルデヒド類 (F) との配合比 (F/P) は、モル基準で0.40~0.70、より好ましくは0.50~0.60である。配合比 (F/P) が0.40未満では縮合終了時で未反応モノマーが残存して収率が低下する可能性があり、逆に0.70を超えるとダイマー含有量が低下し、目的の樹脂が得られにくい。

【0 0 1 4】

反応触媒として用いられるリン酸類はフェノール類とアルデヒド類との相分離反応 (不均一系反応) の場を形成する重要な役割を果たすものであり、このようなリン酸類の例としては、例えばメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸及びこれらの混合物などが挙げられるが、低コストで入手しやすいオルトリン酸水溶液、例えば75質量%リン酸、89質量%リン酸等が一般に挙げられる。

【0 0 1 5】

リン酸類の配合量は、フェノール類100質量部に対して5質量部以上であり、また、その上限量は特に限定されるものではないが、反応容積効率、安全性、相分離効果 (未反応モノマー低減) などを勘案すると、好ましくは10~200質量部、より好ましくは50~100質量部である。配合量が5質量部未満では、未反応モノマーが低減せずに収率が低下する。なお、70質量部以上のリン酸類を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが望ましい。

【0 0 1 6】

反応補助溶媒としての非反応性含酸素有機溶媒は、相分離反応の促進に極めて重要な役割を果たす。反応補助溶媒としては、アルコール類、多価アルコール系

エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0017】

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の一価アルコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコールが挙げられる。

【0018】

多価アルコール系エーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。

【0019】

環状エーテル類としては、例えば、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等が挙げられ、多価アルコール系エステルとしては、例えば、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル類等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

【0020】

これらの中でも、メタノール、グリセリン、1, 4-ジオキサンなどが特に好ましい。

【0021】

反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有しかつ反応時に液体を呈するものであれば固体でも使用することができるし、またそれぞれを単独

で又は2種以上を併用してもよい。反応補助溶媒の配合量としては、フェノール類100質量部に対して200質量部以下であり、好ましくは10～50質量部である。配合量が200質量部を超えると反応速度及び容積効率の点から生産性が低下する可能性がある。

【0022】

さらに、本発明においては、界面活性剤を使用することが好ましい。界面活性剤を使用することにより縮合時のダイマー含有量が増え、収率が向上し、さらには反応時間を短縮することが出来る。界面活性剤の配合量としては特に限定はされないが、フェノール類100質量部に対し10質量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは1～5質量部である。

【0023】

ここで用いる界面活性剤としては、石鹼、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、フェニルエーテルエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、ポリエチレングリコール脂肪族エステル、脂肪族モノグリセライド、ソルビタン脂肪族エステル、ペンタエリストール脂肪族エステル、ポリオキシエチレンポリプロピレングリコール、脂肪族アルキロールアמיד等のノニオン系界面活性剤、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、アミン酸塩類等のカチオン系界面活性剤が挙げられる。

【0024】

本発明の製造方法においては、相分離効果の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を50質量%以下とすることが好ましく、さらに好ましくは15質量%以下である。

【0025】

また、フェノール類とアルデヒド類との反応温度としては、反応効率及び相分

離効果の観点から、一般に80℃以上の温度が採用されるが、好ましくは反応速度の観点から90～100℃の範囲の温度である。また、反応時間としては、反応温度、リン酸類及び反応補助溶媒の配合量、反応系の含水量などにより異なるため一概に限定はできないが、一般的には1～24時間程度である。また、この反応は相分離反応を利用した方法を採用しているため、攪拌混合による両相の微細化は反応温度と同様に反応効率を高める上で重要であり、これによりフェノール類の樹脂への転化が促進される。また、反応環境としては常圧が好適であるが、本発明の特徴である不均一系反応を維持するならば、加圧下または減圧下で反応を行なってもよい。

【0026】

本発明の製造方法によって得られるフェノールノボラック樹脂は、フェノール類モノマー成分の含有量が少なくかつフェノール類ダイマー成分の含有量が多くなり、具体的には、ゲル濾過クロマトグラフ（以下、GPCという）の面積法でフェノール類モノマー成分の含有量が3%以下、好ましくは1%以下、さらにフェノール類ダイマー成分の含有量が50～90%、好ましくは60～80%のノボラック樹脂が得られる。

【0027】

[作用]

本発明方法によって、従来製法より高収率でノボラック樹脂が得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。

【0028】

相A（主にフェノール類）と相B（主にリン酸類及びアルデヒド類）との相分離反応において、相Aから相Bに移動したモノマー成分は、多量のリン酸類の触媒作用のもとアルデヒド類と速やかに反応するとともに、相B中に溶解できない程度に成長した縮合物は、アルデヒド類やリン酸類が少ない相Aに移動する。このため、フェノール類モノマーは低減される。また、この時、反応補助溶媒を併用することにより、相B中の反応補助溶媒の溶解作用により、相Aから相Bへのモノマー成分の移動がスムーズに行われ、フェノール類モノマーの低減が促進される。また、界面活性剤は相Aと相Bの相間の表面積を広げフェノール類モノマ

ーの相Bへの移動を促進する。そのため上述した理由によりフェノール類モノマーの低減が促進される。これらの結果、縮合終了時の未反応モノマーがなく、ノボラック樹脂を高収率で得ることができるものと推察される。

【0029】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定される物ではない。なお、実施例に記載の「部」及び「%」は、すべて「質量部」及び「質量%」を示す。

【0030】

また得られたノボラック樹脂及び採取した縮合物の特性については下記の試験法により測定した。なお、得られたノボラック樹脂の収率はフェノール類の仕込み量（質量基準）に対する百分率で表示した。

【0031】

(1) フェノール類モノマー、フェノール類ダイマー及び高分子量成分（フェノール類トリマー以上）の含有量（%）

東ソー株式会社製GPC（ゲル濾過クロマトグラフSC-8020、カラム（TSK gel）：G1000H_{XL}+G2000H_{XL}、検出器RI、キャリアー：テトラヒドロフラン1ml/min、カラム温度：38℃）の測定により得られた分子量分布の全面積に対するフェノール類モノマー、フェノール類ダイマー、高分子量成分（フェノール類トリマー以上）の面積を百分率で表示する面積法によって算出しそれぞれの成分含有量とした。

【0032】

<実施例1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、パラ-tert-ブチルフェノール（P）を50部、92%パラホルムアルデヒド（F）を6.5部（F/P=0.60）、89%リン酸を30部（53.4%/P）、グリセリン12.5部（25%/P）を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態（2相混合物）のもとで、98℃まで昇温し、98～102℃の温度で4時間縮合反応を行ってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

【0033】

次いで、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層（上層）とリン酸水溶液層（下層）に分離させた。次いで、リン酸水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトンを完全に除去してノボラック樹脂 46.5 部（93% / P）を得た。

【0034】

得られたノボラック樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、特性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。なお、表 1 中の「N. D.」は、検出されなかったことを意味する。

【0035】

<実施例 2～6>

反応条件を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして縮合物及びノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。尚、実施例 3～5 においては、界面活性剤としてポリオキシアルキレンアルキルエーテル（製品名：ナロアクティ-NH100、三洋化成工業（株）製）を使用した。これらの結果を表 1 に示す。また、実施例 4 のノボラック樹脂について、縮合終了時の GPC チャートを図 1 に示す。

【0036】

<比較例 1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、パラ-tert-ブチルフェノール（P）を 50 部、37%ホルマリン（F）を 14.9 部（F / P = 0.55）、エチレングリコール 5 部（10% / P）を仕込んだ後、80～90℃に昇温させてパラ-tert-ブチルフェノールを溶解させた後、蔞酸 0.5 部（1.0% / P）を投入した。その後、100℃まで昇温して 98～100℃の温度で 1 時間縮合反応を行ってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。次いで、常圧蒸留、減圧蒸留してノボラック樹脂 14.5 部（29.0% / P）を得た。

【0037】

得られたノボラック樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、特性を測定した。これらの結果を表1に示す。また、縮合終了時のGPCチャートを図2に示す。

【0038】

<比較例2>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、パラ-tert-ブチルフェノール(P)を205部、47%ホルマリン(F)を52.3部(F/P=0.60)、減粘剤としてキシレンを100部(49%/P)、89%リン酸を81部(35.2%/P)を仕込んだ後、100℃まで昇温し、100~103℃の温度で21時間縮合反応を行ってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

【0039】

次いで、攪拌混合しながらメチルエチルケトンを追加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルエチルケトン溶液層(上層)とリン酸水溶液層(下層)に分離させた。さらに、リン酸水溶液層を除去し、メチルエチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルエチルケトンを完全に除去してノボラック樹脂143.5部(70%/P)を得た。

【0040】

【表 1】

			実施例						比較例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
反応条件	原料	ハ ⁺ ラ ⁻ tert-ブチルフェノール	50	50	50	50	50	—	50	205
		ハ ⁺ ラフェニルフェノール	—	—	—	—	—	50	—	—
		37%ホルマリン	—	—	—	—	—	—	14.9	—
		47%ホルマリン	—	—	—	—	—	—	—	52.3
		92%ハ ⁺ ラホルム	6.5	6.5	5.4	6	6.5	5.3	—	—
		配合比 (F/P)	0.8	0.8	0.5	0.55	0.8	0.55	0.55	0.8
	触媒	89%硝酸水溶液	30	30	30	30	30	30	—	81
		硫酸	—	—	—	—	—	—	0.5	—
		使用量 (%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	1	35.2
	反応補助溶媒	ケ ⁺ リセリン	12.5	—	—	—	—	—	—	—
		メ ⁺ ノール	—	2.5	—	—	—	—	—	—
		1,4-ジ ⁺ オキサン	—	—	12.5	12.5	12.5	12.5	—	—
		エチル ⁺ アルコール	—	—	—	—	—	—	5	—
		使用量 (%/P)	25	5	25	25	25	25	10	—
		界面活性剤	—	—	2.5	2.5	2.5	—	—	—
		界面活性剤使用量 (%/P)	—	—	5	5	5	—	—	—
		キシレン	—	—	—	—	—	—	—	100
	含水率 (%)		3.88	4.29	3.72	3.74	3.76	3.81	13.3	4.18
	反応時間 (時間)		4	5	5	2	2	7	1	21
	反応温度 (°C)		100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂特性	分子重量分布	縮合終了時								
		フェノール類モノマー (%)	6.9	7.59	7.58	N.D.	1.47	9.83	69.75	28.85
		フェノール類ダイマー (%)	71.51	65.54	71.68	73.59	66.72	59.56	20.75	44.89
		高分子量成分 (%)	21.59	26.87	20.74	26.41	31.81	30.61	4.32	26.18
	最終製品	フェノール類モノマー (%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.98
		フェノール類ダイマー (%)	76.9	70.9	77.6	73.6	68.1	65	71	62.35
		高分子量成分 (%)	23.1	29.1	22.4	26.4	31.9	35	29	36.69
	収率 (%/P)		93	93	92	103	98	90	29	70

【0041】

表 1 の結果から、本発明において製造したノボラック樹脂は比較例 1 (従来例) と比較すると収率を約 65 ポイント上げることができた。例えば実施例 4 と比較例 1 とを比較すると、実施例 4 は同じ配合比 (F/P) にもかかわらず収率を 74 ポイント上げることができた。

【0042】

また、実施例 4 と比較例 2 とを比較すると、反応補助溶媒及び界面活性剤を併用することで、反応時間を大幅に短縮でき、さらに収率を 33 ポイント上げることもできた。

【0043】

【発明の効果】

本発明は、以上の説明から明らかなように、リン酸類と反応補助溶媒を用いた相分離反応を採用することにより、未反応モノマーを低減したパラ置換フェノールノボラック樹脂を高収率で製造することができ、さらに界面活性剤を用いることにより反応時間を短縮することができるため、生産コストの大幅な低減が可能となる。

【0044】

また、本発明の製造方法によって得られるパラ置換フェノールノボラック樹脂は、未反応フェノール類モノマーが少ないことによって環境汚染や架橋密度の低下などの問題がなく、さらにフェノール類ダイマー成分を主体としているため、フェノール接着剤や塗料等に用いられるエポキシ樹脂製造用ベースレジンもしくはエポキシ樹脂用硬化剤等の用途に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 4 のノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャートである。

【図 2】

比較例 1 のノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャートである。

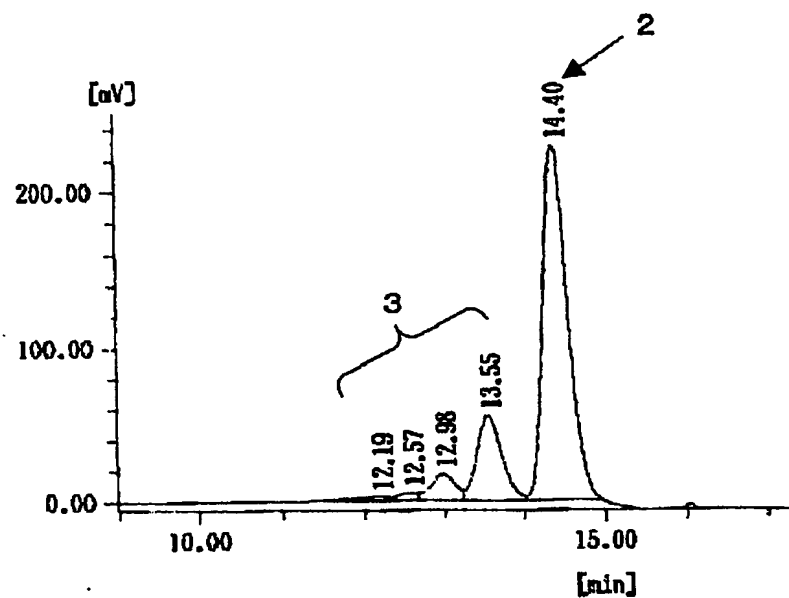
【符号の説明】

- 1 フェノール類モノマー
- 2 フェノール類ダイマー
- 3 高分子量成分 (フェノール類トリマー以上)

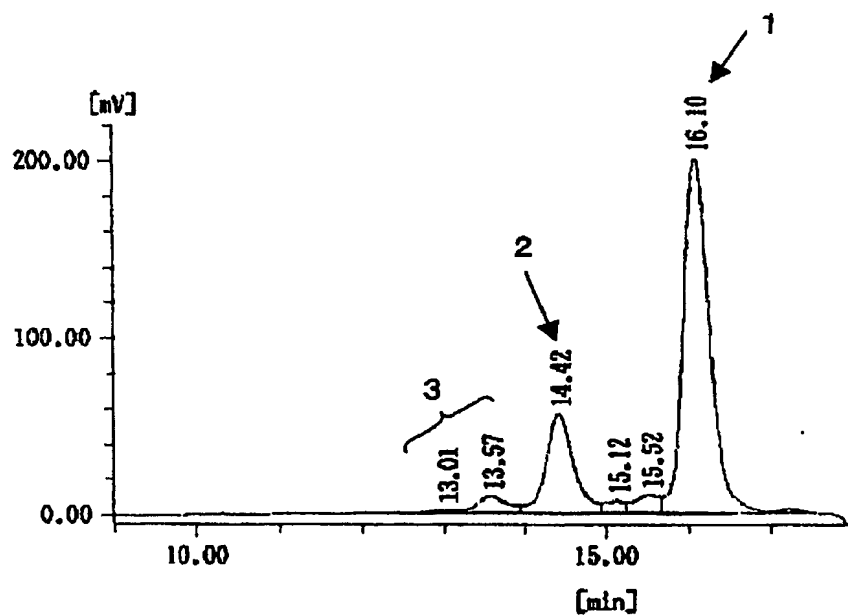
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 未反応モノマー成分が低減されたパラ置換フェノールノボラック樹脂を高収率に製造する方法を提供する。

【解決手段】 パラ位に炭素数3～18の炭化水素基を有するパラ置換フェノール類と、パラ置換フェノール類1モルに対して0.4モル～0.7モルのアルデヒド類とを、パラ置換フェノール類100質量部に対し5質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有するフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 6 1 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.